

2011 Chinese Materials Conference

Bulk higher manganese silicide thermoelectric materials and modules

Aijun Zhou^{a,*}, Hengguan Cui^a, Jingze Li^a, Tiejun Zhu^b, Xinbing Zhao^b

^a*State Key Laboratory of Electronic Thin films and Integrated Devices, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 610054, China.*

^b*State Key Laboratory of Silicon Materials, Department of Materials Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China.*

Abstract

P-type higher manganese silicides (HMS) thermoelectric (TE) materials are very promising candidates for high temperature power generation application due to their low cost, environmental-friendliness and high reliability. In this paper, recent development on synthesis and thermoelectric properties of bulk HMS are reviewed placing emphasis on their synthesis by mechanical alloying and melting, as well as the phase transformation in nanostructured process. Numerical simulation of the p-HMS/n-Mg₂(Si,Sn) thermoelectric module is introduced, revealing more than 8% thermal-electrical conversion efficiency, which agrees well with the measurement of the real module. Considering the possibility of further optimizing the TE properties, HMS are competitive intermediate and high temperature p-type TE materials for industrial development compared with the state-of-the-art ones .

© 2011 Published by Elsevier Ltd. Selection and/or peer-review under responsibility of Chinese Materials Research Society. Open access under [CC BY-NC-ND license](http://creativecommons.org/licenses/by-nd/3.0/).

Keywords: Higher manganese silicides (HMS); thermoelectric; nanostructuring; module; simulation

* Corresponding author. Tel.: +86-28-83207620; fax: +86-28-83202569.
E-mail address: zhouaj@uestc.edu.cn.

高锰硅块状热电材料及发电器件

周爱军^{a,*}, 崔恒冠^{a,*}, 李晶泽^a, 朱铁军^b, 赵新兵^b

^a 电子科技大学电子薄膜与集成器件国家重点实验室, 成都 610054

^b 浙江大学硅材料国家重点实验室, 杭州 310027

摘要

P 型高锰硅热电材料具有低成本、环境友好以及高可靠性等优点, 在中高温区温差发电领域具有较强的应用潜力。本文叙述了高锰硅块材的制备和热电性能研究的进展, 重点对其机械合金化和真空熔炼的制备方法以及纳米化过程中的相变进行了阐述。介绍了由 P 型高锰硅和 N 型 $Mg_2(Si,Sn)$ 组成的发电模块的理论模拟计算, 结果表明单对发电模块可获得高于 8% 的热电转换效率, 与实际模块的测试结果一致。考虑到高锰硅 ZT 值进一步提升的空间及其特有的优点, 高锰硅与传统的中高温热电材料相比在未来的实际应用中具有较大的竞争力。

关键字: 高锰硅; 热电; 纳米化; 模块; 理论模拟

1. 前言

热电(或温差电)器件是利用半导体材料的热电效应将电能与热能进行直接转换的功能器件, 它提供了一种安全可靠、全固态的发电和制冷方式, 在废热或余热发电以及半导体制冷领域具有很大的应用前景^[1]。材料的热电性能由无量纲优值 ZT 表征, 可表示为 $ZT = \sigma\alpha^2T/\kappa$, 其中 α 为材料的 Seebeck 系数, σ 为电导率, T 为绝对温度, κ 为热导率。由此可以看出, 良好的热电材料要求具有较高的 Seebeck 系数 α , 较高的电导率 σ 和较低的热导率 κ 。但事实上, α 、 σ 和 κ 三者同时和电子及声子的输运相关联而无法单独变化, 因此获得较高 ZT 最为有效的途径是通过掺杂、结构调控等各种手段对材料的电声输运性能进行优化。

目前较为成熟且已有广泛应用的热电材料主要有 Bi_2Te_3/Se_2Te_3 ^[2]、 $PbTe$ ^[3]、 $SiGe$ ^[4] 等。 Bi_2Te_3/Se_2Te_3 适用于室温附近, 一般在 200°C 以下, 主要用于传统的热电制冷器; $PbTe$ 适用于中温区(200–600°C), 主要用于热电发电装置; $SiGe$ 可在 600°C 以上的温度使用, 是当前最主要的高温热电材料。然而, Bi 、 Te 、 Se 、 Ge 等元素都是稀有元素, 并且具有较大的毒性, 它们所带来的高成本和环境问题成为热电材料大规模应用的主要瓶颈。而以 β - $FeSi_2$ 、高锰硅(Higher manganese silicides, HMS)和 $Mg_2(Si,Sn)$ 为代表的硅化物热电材料具有原料丰富、价格低廉和热化学稳定性好的优点, 是新一代环保型热电器件的重要候选材料。HMS 和 $Mg_2(Si,Sn)$ 分别是目前最好的 P 型和 N 型热电材料, 能承受较高的工作温度, 它们适合作为中高温热电模块进行废热或余热发电, 具有很大的应用前景。本文将着重阐述 P 型 HMS 块状热电材料的结构特征、制备方法和热电性能研究进展, 同时对硅化物热电模块的模拟和测试进行介绍。

2. 高锰硅的结构特点及相变特性

Nowotny^[5]确定了单晶 HMS 具有一种烟囱梯状的晶体结构, 具有超结构的特征。HMS 中 Si 和 Mn 元素具有非定值计量比, 可以在 1.71–1.75 之间变化^[6], 并能保持材料的单相结构。研究发现, 随着 Si/Mn 比的变化, HMS 是一种非公度相(incommensurate phase), 即晶体的点阵常数和调制波长之间有偏离整数比的关系。进一步研究表明, HMS 实际上是由几种非公度相混合组成^[7–8], 这几种非公度相具有类似的晶体结构, 所不同的只是在 c 轴方向重复的亚晶胞单元的个数。已

发现的几种非公度相为 Mn_4Si_7 ^[9], $Mn_{11}Si_{19}$ ^[10], $Mn_{15}Si_{26}$ ^[11]和 $Mn_{27}Si_{47}$ ^[12], 并可表示为 Mn_nSi_{2n+m} , 其中 m 、 n 为整数, n 为 c 轴方向重复的亚晶胞单元数。以 $Mn_{15}Si_{26}$ 为例, 如图 1 所示, HMS 的结构可以描述为由四方排列的 Mn 晶胞和在 c 轴方向螺旋排列的 Si 晶胞的嵌套组合^[13-14]。晶胞中 Si 原子和 Mn 原子在 c 轴方向分别周期排列, Mn 原子亚晶胞具有固定的晶格常数 $c_{Mn} = 4.37 \text{ \AA}$, 但由于 Si 原子亚晶胞的非公度性(晶格常数不固定), HMS 晶体在 c 轴方向周期重复就产生了多种状态, 其晶格常数 c 随着化学组成而发生变化。HMS 的几种非公度相的晶格常数和空间群列于表 1。

HMS 的另一个结构特性是分形特性。单晶 HMS 的形成是由 MnSi 晶核与液相富 Si 相的包晶反应所生成, 即 $MnSi(s) + Si(l) \rightarrow MnSi_{1.7}(s)$ 。由于 Si 元素的扩散速度较慢, 包晶反应很难在平衡时完全进行, 因此在熔炼的 HMS 中通常有一定量的 MnSi 和 Si 相沉淀。MnSi 相以层状条纹形式在 HMS 中沿 c 轴方向呈等距离间隔分布^[15-17], 并且 MnSi 层的方向始终和 HMS 的 c 轴垂直。MnSi 的产生和 HMS 结构的非公度性相关。在多晶 HMS 中, MnSi 层的数量和形态可能发生变化, 但不会消失, 即便经过长时间的退火^[18]。因此, MnSi 层的存在是 HMS 的固有特性。另外, MnSi 层的形态、数量和间距与 HMS 中的 Si/Mn 原子比以及掺杂元素的种类和浓度^[19]都有直接的关系。

表 1. HMS 的几种非公度相的晶格常数和空间群

Table 1. Lattice parameters and space groups of HMS phases.

HMS 相	Mn_4Si_7	$Mn_{11}Si_{19}$	$Mn_{15}Si_{26}$	$Mn_{27}Si_{47}$
晶格常数 a (\AA)	5.534	5.530	5.531	5.530
晶格常数 c (\AA)	17.550	47.763	65.311	117.990
空间群	P-4c2	P-4c2	I-42d	P-4n2



图 1. 半个 $Mn_{15}Si_{26}$ 单胞结构示意图。 (左)Mn 原子, (中)Si 原子, (右)Mn、Si 原子

Fig. 1. Sketch of $Mn_{15}Si_{26}$ half unit cell. (left) Mn, (middle) Si, (right) Mn and Si

3. P 型高锰硅块材热电材料的制备和性能

多晶块材 HMS 的制备方法较多, 所使用的制备工艺包括机械合金化(球磨)、真空熔炼、固相烧结、电火花等离子烧结(SPS)、热压烧结等。为了获得致密性较好的块体材料, 通常结合上述几个工艺进行制备。

3.1. 机械合金化法

HMS 的机械合金化制备是通过机械球磨使 Mn 和 Si 单质元素发生合金化反应生成 HMS 相的过程。这一过程中, HMS 的生成是通过 Mn 原子和 Si 原子的相互扩散而产生, 而高能球磨可以提供较大的动能, 促进粉末的晶粒细化和元素的相互扩散, 因此可以在较低的温度下生成 HMS 相。但是, 长时间的高能球磨会带来元素污染, 影响材料的化学组成和热电性能。Umemoto^[20]、Wang^[21]和 Itoh^[22]等人先后通过机械合金化法球磨 Mn、Si 粉末和 SPS 烧结技术获得了块状 HMS 材料, 并且都发现球磨产物除了 HMS 相外还有明显的 MnSi 金属相。通过加入过量的 Si 使初始化学计量比达到 $MnSi_{1.85}$ 可得到较纯的 HMS 相, 这表明在球磨过程中 Si 元素发生了较多的损耗, 但文献中对此并没有解释。作者在对纯 HMS 相进行球磨研究过程中也发现^[23], 随着球磨时间的延长, 产物中的 MnSi 相和 HMS 相含量的比值逐渐增大。作者认为, Si 元素的损耗方面与球磨罐的材质有关, 不锈钢的材质可能吸收 Si 元素形成合金, 或者对 HMS 进行掺杂形成与 MnSi 结构相似的 FeSi 相; 另一方面 Si 元素在球磨过程中可能与液体有机物分散剂发生反应, 形成如 SiH_4 、 SiO 的气态的物质而损耗, 或者 Si 本身被部分非晶化。

由于 MnSi 金属相的产生, 机械合金化法制备的 HMS 的电导率和热导率增大, 而 Seebeck 系数降低, 因此 ZT 值一般在 0.4 以下。Umemoto^[20]所获得的较纯的 HMS ($MnSi_{1.85}$) 在 $600^{\circ}C$ 具有高达 $7.65 \times 10^{-4} K^{-1}$ 的 Z 值 (ZT 值 = 0.67), 对应的 Seebeck 系数为 $256.3 \mu V/K$, 电导率和热导率分别为 $3.66 \times 10^4 S/m$ 和 $3.14 W/mK$ 。在机械合金化制备 HMS 的过程中, 主要要解决球磨产物的化学计量比严重偏离初始比例的问题, 并且制备条件的控制和优化以及产物热电性能的可重复性研究还有待加强。

3.2. 真空熔炼法

Mn、Si 的熔炼分别为 $1246^{\circ}C$ 和 $1414^{\circ}C$, 相差并不大, 因此多晶 HMS 可以较方便的通过真空熔炼制备, 主要方法有电弧熔炼和感应熔炼。但由于熔融态的 Mn 极易挥发, 采用电弧熔炼制备的材料的成份一般偏 Si, 因此材料成份的精确控制比较困难^[15, 17]。而感应熔炼能够快速使 Mn、Si 先后熔化, 避免 Mn 的过多挥发, 并且熔炼过程中有磁力搅拌作用, 有利于形成符合化学计量比且均匀的合金。图 2 是作者通过感应熔炼制备的 $Mn_{16}Si_{26}$ 熔锭经抛光和腐蚀后的 SEM 照片。可以看出, HMS 熔锭实际上是由很多尺寸在上百微米的小单晶基元组成, 在每个小单晶内, 规则地平行排列着 MnSi 特征条纹; MnSi 条纹的方向和间距各不相同, 表明各个小单晶具有不同的取向。Nishida 等人^[18]发现这些 MnSi 条纹的形态和分布与 Mn/Si 化学计量比有关, 随着 Mn 含量的增加, MnSi 条纹由闭合或半闭合的曲线逐渐过渡到平行等间隔排列的直线, 并且在材料中同时存在少量游离的 MnSi 和 Si 富集相。

由于结构的各向异性和许多大角晶界的存在, 直接熔炼的 HMS 材料较脆, 直接切割加工比较困难, 因此通常先将 HMS 熔锭球磨成粉末再进行热压或 SPS 烧结, 以获得所需尺寸的致密块材。这样获得的 HMS 材料没有各向异性, 便于对其热电性能进行研究和优化。通过熔炼和热压法制备的未掺杂多晶 HMS 最大 ZT 值在 0.4 附近。作者将 Si 位用 Ge 部分取代制备了 $Mn_{15}(Si_{1-x}Ge_x)_{26}$ 材料^[24], 发现当 Ge 的含量在 0.8% 时, 材料的最大 ZT 值增加到了 0.6。Ge 取代的作用主要提供更多的缺陷和散射中心, 增加了载流子浓度的同时降低了声子热导率, 并且 Seebeck 系数并没有下降。Ge 取代对 HMS 的作用在 Bridgman 法制备的单晶材料中也被报导。Aoyama 等人发现^[19], 随着 Ge 含量的增加, 单晶 HMS 中 MnSi 条纹的间距逐渐减少, 数量逐渐增加, 在 Ge 含量为 0.53% 时, MnSi 条纹完全消失。当 Ge 含量为 1% 时材料在室温下最大 Z 值为 $7 \times 10^{-4} K^{-1}$ ($ZT_{RT} = 0.2$), 但在高温下的热电性能没有报导。此外, 在 HMS 中原位或非原位引入第二相, 如

CeSi₂、PbTe、Ag₂Te 等^[25-26]，可以改变 HMS 的电学性能和热导率。但由于两者的变化不一致，因此材料的热电性能没有得到提高。Fedorov 对 HMS 进行复杂掺杂后获得了 0.7 的 ZT 值^[13]，是目前报导的最大值。

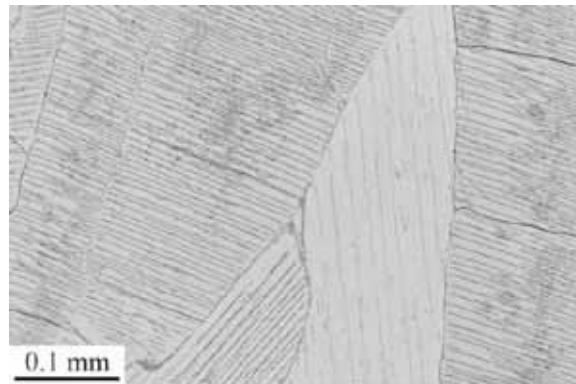


图 2. 感应熔炼 HMS 经抛光腐蚀后的 SEM 照片

Fig. 2. SEM image of the induction-melted HMS after polishing and etching.

3.3. 高锰硅的纳米化和相变

通过机械球磨使材料的尺寸达到纳米级别后快速烧结致密化，可以提高热电材料 Seebeck 系数，降低热导率，从而增加 ZT 值。该方法在 Bi-Sb-Te 合金中取得了较好的效果^[27]。HMS 材料的纳米化研究至今鲜有报导。最近，作者使用了多种不同的球磨介质和球磨参数，对 HMS 在纳米化过程中的结构、形貌和化学组成进行了详细研究。研究发现^[28]，不锈钢球磨罐对 HMS 粉末会产生较严重的污染，在长时间球磨后，不锈钢中的 Fe 元素会对 HMS 中的 Mn 进行掺杂；同时，由于球磨过程中的 Si 损失，会形成 Mn_{1-y}Fe_ySi 金属相，严重影响了热压烧结后材料的热电性能。随后，作者将球磨罐的材质更换成玛瑙、氧化锆、碳化钨等较中性的材料，以防止金属掺杂，同时改变了液体分散剂的种类和球磨参数。进一步研究发现^[23]，虽然 Fe 元素的掺杂被消除，但球磨过程中 HMS 发生了机械力化学分解现象，大多数球磨产物中都存在一定量的 MnSi 相，且 MnSi 相的含量随着球磨能量的增大而增多。通过多个球磨参数的优化，最终在使用碳化钨球磨罐，以己烷为分散剂，球磨转速为 300rpm，时间为 810min 的条件下，获得了不含杂质相的纳米 HMS 粉末，其平均晶粒尺寸在 26nm 附近。

然而，在对上述方法获得的 HMS 纳米粉末进行热压后发现，单一的 HMS 相中仍然出现了含量较多的 MnSi 相，这样的结果从而否定了通过 HMS 的纳米化而提高块材热电性能的可行性。为了弄清纳米 HMS 在热压过程中的相变行为，作者采用变温变压能量分散 X 射线衍射 (EDXRD) 对微米和纳米尺寸的 HMS 粉末进行了对比研究^[29]。图 3 是根据 EDXRD 结果计算得到的 HMS 中 MnSi 的相对含量 (即相变率 η) 随温度和压力的关系。可以发现，在高温下微米粉末发生较弱的相变，而纳米粉末的相变程度大幅度提高，并且相变开始的温度也比微米粉末的低。在 723K (A 区域) 和 1023K (B 区域) 两个温度附近，分别出现两个相变的拐点。更有趣的是，纳米粉末在 1123K 前后发生了可逆的相变，MnSi 的含量随着温度的上升先增加而后又减少。以上三个相变温度区间与纳米和微米粉末的 DSC 测试结果完全符合。

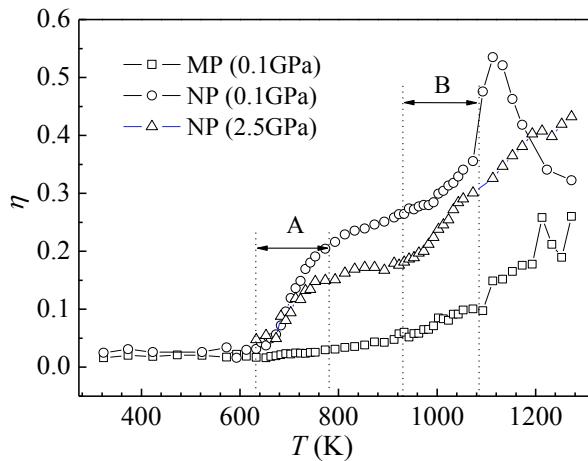


图 3. 微米粉末 (MP) 和纳米粉末 (NP) HMS 的相变率 η 随温度和压力的变化曲线

Fig. 3. Phase transformation rate η of HMS micropowder (MP) and nanopowder (NP) as a function of temperature and pressure.

对于 HMS 的两种相变, 即机械力化学分解和纳米粉末的热致相变, 作者认为其共同原因是 HMS 较高的 c/a 比值 (见表 1) 使得其结构具有空间不稳定性, 在高能状态 (如球磨) 或纳米尺寸时, 这种结构的不稳定性表现的特别明显, 从而发生了 HMS 的多种非公度相之间的转变, 产生 MnSi 第二相。Kanibolotskii 等人^[30]从大量的研究报导中归纳了 Mn-Si 二元体系的热力学参数, 并发现 Mn-Si 二元体系的吉布斯混合能 $\Delta_{mix}G$ 和混合焓 $\Delta_{mix}H$ 的最低值所对应的化学组成接近于 MnSi 相组成。这表明某些稳定的 HMS 相在临界条件下(如高温高压)很可能变得不稳定, 趋向于转变成另一种较稳定 HMS 相, 同时伴随 MnSi 相的产生。这种趋势同样在晶粒尺寸较小时更加明显(体系内能较大)。这从热动力学角度解释了为什么 HMS 在某些温度下会发生自转变相变, 与作者所得的实验结果相吻合。

4. 硅化物发电模块简介

硅化物具有价廉环保的优点, 在热电发电器件上具有良好的应用前景。目前所报导的硅化物热电器件的 P 型端只有 HMS 材料, 而 N 型端有 β -FeSi₂ 和 Mg₂(Si,Sn)合金。但由于 N 型 Co、Al 双掺杂 β -FeSi₂ 的最高 ZT 值只有 0.18 左右, 因此 p-HMS/n-Fe_{0.93}Co_{0.07}Si_{1.99}Al_{0.01} 发电模块的最大转换效率只有 3% 左右^[31], 很难实现商业化应用。Mg₂(Si,Sn)是另一种较好的 N 型材料, 掺杂后其 ZT 值可高达到 1.1^[32], 具有较好的商业化前景。

作者用经典热电传输学的理论和平衡态近似假设对 p-HMS/n-Mg₂(Si,Sn)单对发电模块的工作性能进行了理论模拟, 并研究了材料间的接触情况对输出功率及热电转换效率的影响^[33], 模拟结果如图 4 所示。模拟中所选用的材料经过了成份的优化, 分别为 p 型 Mn(Si_{0.992}Ge_{0.008})_{1.733}^[24] 和 n 型 Mg₂Si_{0.3925}Sn_{0.6}Sb_{0.0075}^[32]。为理想接触状态的计算结果表明, 所选的硅化物发电模块具有较宽的理想服役温度区间。当冷端温度固定为 298K 时, 热端温度 T_h 在 700-1000K 范围内模块都能够产生 7% 以上的转换效率, 且在 898K 时模块具有最大转换效率 η_{max} 为 8.29%。而模块的输出功率密度 P_{max} 随着热端温度的上升单调增加, 与热流输入密度 Q 的变化相似。由于 P 型和 N 型材料的物理性能不同, 在制作模块时应该考虑其截面积的比例 A_p/A_n 。计算表明, 获得 P_{max} 和 η_{max} 所对应的 A_p/A_n 有一定的差别, 在冷热端分别为 298K 和 898K 时, 获得 P_{max} 和 η_{max} 的 A_p/A_n 比值分别为 1.97 和 1.89, 并且两者的差异在服役温度较低时更加明显。

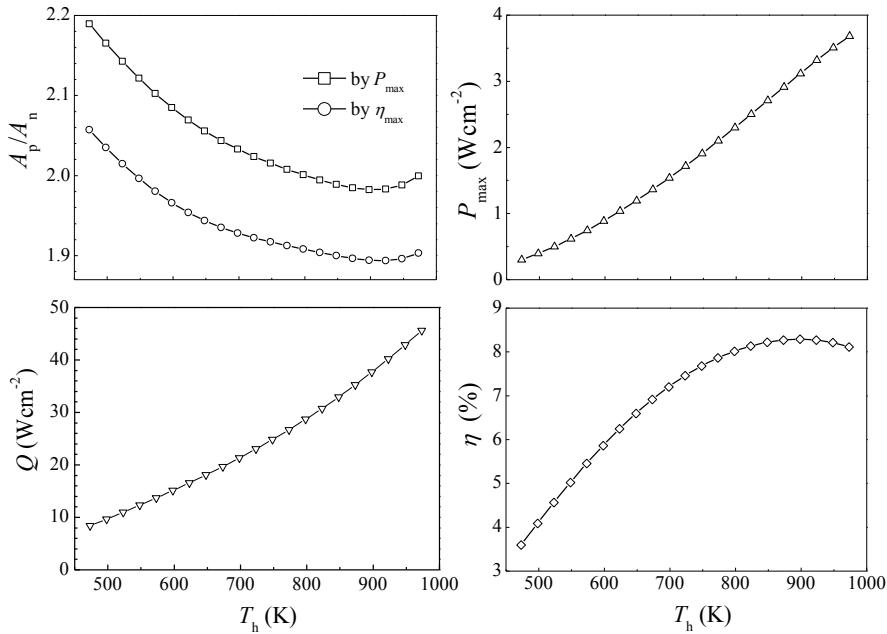


图 4. p-HMS/n-Mg₂(Si,Sn)单对发电模块在冷端为 298K 下的工作性能模拟结果

Fig. 4. Performance simulation results of a single-couple p-HMS/n-Mg₂(Si,Sn) module with fixed cold temperature of 298 K.

引入接触层后的计算结果表明, P、N 型材料间的接触情况对发电模块的转换效率和输出功率有着重要的影响。当接触层电导率和热导率的数值和 P 型与 N 型单元的数值接近或更大时, 模块的实际工作性能和理想接触状态时的工作性能相差不大; 而当接触层电导率和热导率同时以数量级的程度减小时, 模块的转换效率和输出功率都会大幅度降低。因此, 为了获得更高的热电转换效率, 除了要获得高 *ZT* 值热电材料之外, 同时也要注重模块制作的接触方式和接触材料的选择。

虽然 p-HMS/n-Mg₂(Si,Sn)热电模块展现出了较好的应用前景, 但对其实际制作和测试的研究并不多, 其模块制作的主要难点是如何在难熔的硅化物半导体和金属连接片间形成良好的接触, 减少接触电阻和热阻^[34-35]。另外, 在热电器件使用过程中, 接触层的稳定性也至关重要。接触层材料一般是和半导体及金属熔点较匹配的金属焊料, 其基本要求是导电和导热性能好, 与半导体及金属材料浸润, 且向半导体材料中的扩散性适中。因此, 选择合适的接触材料成为了硅化物热电器件发展的关键技术之一。接触的形成方法主要有焊接法、热蒸发法和机械接触法。概括来说, 焊接法具有较好的接触效果, 但耐久性较差; 机械法的接触效果较差, 但具有较好的热稳定性; 而热蒸发法介于两者之间。Kaibe 等人使用了热蒸发法将硅化物半导体和 Al 或 Cu 等金属连接, 用复杂掺杂的 P 型 MnSi_{1.7} 和 N 型 Mg₂Si_{0.4}Sn_{0.6} 做成了 8×8 的热电模块^[36-37]。在冷端温度为 30 °C, 热端温度为 550 °C 时, 模块能达到的转换效率大于 8%。这个测试结果和作者在理想接触条件下计算的最大转换效率非常接近, 这说明了热蒸发法有利于对硅化物热电器件中获得良好的接触。该研究小组还通过将硅化物器件和 Bi₂Te₃ 器件的级联, 实现梯度热电转换功能, 在相同的测试条件下获得了 10% 的转换效率。

5. 结束语

HMS 特殊的晶体结构和电学输运特性至今一直吸引着很多研究人员的注意。更重要的是, HMS 本身无毒环保, 其制备所需要的单质 Mn 和 Si 的来源丰富, 价格远低于 Te、Bi、Ge 等材料, 是未来商业化的中高温热电器件的首选 P 型材料。由于硅化物的理想服役温度较高, 因此硅化物热电器件主要用于中高温余热发电。在热电性能的优化方面 HMS 仍然具有一定的潜力。HMS 纳米化后在烧结过程中结会发生不利与热电性能相变, 其热电性能优化的途径应该从掺杂或第二相复合方面考虑。经过理论计算和实际测试的 HMS/Mg₂(Si,Sn)发电模块可获得 8%左右的热电转换效率。如果 HMS 的 ZT 值能够突破 1.0, 我们预测其发电器件转换效率可超过 12%, 与目前最好的中低温 Bi-Te 器件的转换效率相当, 在未来的废热发电应用领域具有较强的竞争力。

Acknowledgements

This work was supported in part by National Science Foundation of China (No. 51102039, No. 21073029), the Fundamental Research Funds for the Central Universities (No. ZYGX2010J033), and the China Postdoctoral Science Foundation.

References

- [1] DiSalvo FJ. Thermoelectric cooling and power generation. *Science* 1999; **285**: 703–6.
- [2] Yim WM, Rosi FD. Compound tellurides and their alloys for Peltier cooling-a review. *Solid State Electron* 1972; **15**:1121–40.
- [3] Noda Y, Orihashi M, Nishida IA. Preparation and thermoelectric properties of Ag or K doped PbTe. *Mater Trans JIM* 1998; **39**: 602–5.
- [4] Harringa JL, Cook BA. Application of hot isostatic pressing for consolidation of n-type silicon-germanium alloys prepared by mechanical alloying. *Mater Sci Eng B* 1999; **60**:137–42.
- [5] Nowotny H. Crystal chemistry of transition element defect silicides and related compounds. In: Eyring L, O'Keefe M, editors. *The chemistry of extended defects in non-metallic solids*, Amsterdam: North-Holland; 1970.
- [6] Zaitsev VK, Ordin SV, Rakhimov KA, Engalychev AE. Characteristics of the crystal structure and thermoelectric power of the higher manganese silicide. *Sov. Phys Solid State* 1981; **23**:353–4.
- [7] De Ridder R, Van Tendeloo G, Amelinckx S. Electron Microscopic Study of the Chimney Ladder Structures MnSi_{2-x} and MoGe_{2-x}. *Phys Status Solidi A* 1976; **33**:383–93.
- [8] De Ridder R, Van Tendeloo G, Amelinckx S. Incommensurate superstructures in MnSi_{2-x}. *Phys Status Solidi A* 1976; **30**:K99.
- [9] Kapinski OG, Evseev BA. Crystal structure of Mn₄Si₇. *Izvestiya AN SSSR (Neorganicheskie Materialy)* 1969; **5**:525.
- [10] Schwomma O, Presinger A, Nowotny H, Wittman A. Die Kristallstruktur von Mn₁₁Si₁₉ und deren Zusammenhang mit Disilicid Typen. *Monatsh Chem* 1964; **95**:1527–37.
- [11] Knott HW, Mueller MH, Heaton L. The Crystal Structure of Mn₁₅Si₂₆. *Acta Cryst* 1967; **23**:549–55.
- [12] Zwilling G, Nowotny H. Die Kristallstruktur der Mangansilicide im Bereich von MnSi_{1.7}. *Monatsh Chem* 1971; **102**:672.
- [13] Fedorov MI, Zaitsev VK. Thermoelectric properties of transition Metal Silicides. In: Rowe DM, editor. *Thermoelectrics Handbook*, New York: CRC Press; 2005, p. 31
- [14] Zaitsev VK. Thermoelectric properties of anisotropic MnSi_{1.75}. In: Rowe DM, editor. *CRC Handbook of Thermoelectrics*, New York: CRC Press; 1995, p. 299
- [15] Kawasumi I, Sakata M, Nishida I, Masumoto K. Crystal growth and characterization of MnSi_{1.73}. *J Cryst Growth* 1980; **49**: 651–8.
- [16] Kojima T, Nishida I, Sakata M. Crystal growth of Mn₁₅Si₂₆. *J Cryst Growth* 1979; **47**:589–92.
- [17] Kawasumi I, Sakata M, Nishida I, Masumoto K. Crystal growth of manganese silicide, MnSi_{1.73} and semiconducting properties of Mn₁₅Si₂₆. *J Mater Sci* 1981; **16**:355–66.
- [18] Nishida I, Masumoto K, Kawasumi I, Sakata M. Striations and crystal structures of the matrix in the MnSi-Si alloy system. *J Less-Common Metals* 1980; **71**:293–301.
- [19] Aoyama I, Fedorov MI, Zaitsev VK, Solomkin FY, Eremin IS, Samunin AY, et al. Effects of Ge Doping on Micromorphology of MnSi in MnSi_{1.7} and on Their Thermoelectric Transport Properties. *Jpn J Appl Phys* 2005; **44**:8562–70

[20] Umemoto M, Liu ZG, Omatsuzawa R, Tsuchiya K. Production and characterization of Mn-Si thermoelectric materials. *Mater Sci Forum* 2000;342–346:918–23.

[21] Wang ZM, Wu YD, He YJ. Seebeck coefficients of Mn-Si materials prepared by spark plasma sintering. *Int J Mod Phys B* 2004;18:2279–86.

[22] Itoh I, Yamada M. Synthesis of thermoelectric manganese silicide by mechanical alloying and pulse discharge sintering. *J Electr Mater* 2009;38:925–9.

[23] Zhou AJ, Zhao XB, Zhu TJ, Dasgupta T, Stiewe C, Hassdorf R, et al. Mechanochemical decomposition of higher manganese suicides in the ball milling process. *Intermetallics* 2010;18:2051–6.

[24] Zhou AJ, Zhao XB, Zhu TJ, Yang SH, Dasgupta T, Stiewe C, et al. Improved Thermoelectric Performance of Higher Manganese Silicides with Ge-addition. *J Electro Mater* 2009;39:2002–7.

[25] Zhou AJ, Zhao XB, Zhu TJ, Cao YQ, Stiewe C, Hassdorf R, et al. Composites of Higher Manganese Silicides and Nanostructured Secondary Phases and Their Thermoelectric Properties. *J Electron Mater* 2009;38:1072–7.

[26] Zhou AJ, Zhu TJ, Ni HL, Zhang Q, Zhao XB. Preparation and transport properties of CeSi₂/HMS thermoelectric composites. *J Alloy Compd* 2008;455:255–8.

[27] Poudel B, Hao Q, Ma Y, Lan YC, Minnich A, Yu B, et al. High-thermoelectric performance of nanostructured bismuth antimony telluride bulk alloys. *Science* 2008;320:634–8.

[28] Zhou AJ, Zhu TJ, Zhao XB. Effect of ball milling on the phase constitution and microstructure of induction melted Higher Manganese Silicides and their thermoelectric properties. *Proc 6th European Conference on Thermoelectrics* 2008;O–28–1.

[29] Zhou AJ, Zhu TJ, Zhao XB, Mueller E. Grain size effect on the phase transformations of higher manganese silicide thermoelectric materials: an in situ energy-dispersive x-ray diffraction study. *J Mater Res* 2010;26:1900–6.

[30] Kanibolotskii DS, Lesnyak VV. Thermodynamic Properties of Mn-Si Alloys. *Russian Metallurgy (Metally)* 2006;2006:199–205.

[31] Gross E, Riffel M, Stoehrer U. Thermoelectric generators made of β -FeSi₂ and HMS: Fabrication and measurement. *J Mater Res* 1995;10:34–40.

[32] Zhang Q, He J, Zhu TJ, Zhang SN, Zhao XB, Tritt TM. High figures of merit and natural nanostructures in Mg₂Si_{0.4}Sn_{0.6} based thermoelectric materials. *Appl Phys Lett* 2008;93:102109.

[33] Zhou AJ. Investigation on some Environmental-friendly Thermoelectric Silicides and Oxides. Doctoral Thesis, Zhejiang University, 2010.

[34] Petrova LI, Dudkin LD, Fedorov MI, Solomkin FY, Zaitsev VK, Eremin IS. Physicochemical interaction at the contact of higher manganese silicide with chromium. *Tech Phys* 2002;47:550–4.

[35] Petrova LI, Dudkin LD, Fedorov MI, Solomkin FY, Zaitsev VK, Eremin IS. Diffusion processes at the MnSi_{1.75}/Cr contact. *Inorg Mater* 2004;40:558–62.

[36] Kaibe H, Aoyama I, Mukoujima M, Kanda T, Fujimoto S, Kurosawa T, et al. Development of thermoelectric generating stacked modules aiming for 15% of conversion efficiency. *Proc 24th International Conference on Thermoelectrics* 2005, p. 227–32.

[37] Aoyama I, Kaibe H, Rauscher L, Kanda T, Mukoujima M, Sano S, et al. Doping effects on thermoelectric properties of higher manganese silicides (HMSs, MnSi_{1.74}) and Characterization of thermoelectric generating module using p-type (Al, Ge and Mo)-doped HMSs and n-type Mg₂Si_{0.4}Sn_{0.6} legs. *Jpn J Appl Phys* 2005;44:4275–81.